

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-234483

(43)Date of publication of application : 13.09.1996

(51)Int.Cl. G03G 9/087
G03G 9/08

(21)Application number : 07-037061

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 24.02.1995

(72)Inventor : SUGIYAMA SEIICHI
UCHIDA MASAFUMI

(54) TONER FOR ELECTROSTATIC CHARGE DEVELOPMENT AND IMAGE FORMING SYSTEM USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner excellent in anti-offsetting property even when the dispersibility of a colorant is improved by high shear at the time of kneading because of superior kick-off of electrostatic charge and not causing fogging or contaminating the interior of a machine even in the case of recycling in a large quantity.

CONSTITUTION: This toner contains a polyester resin having 300-700mgKOH/g saponification value and 30-80mgKOH/g acid value and contg. 0.5-20wt.% chloroform-insoluble component, a colorant and inorg. fine particles having 5-50nm vol. average primary particle diameter as an additive. The inorg. fine particles have free aggregates of 47µm size, those of 20 to <47µm size and those of 2 to <20µm size by 0.05%, 0.01-0.1% and 1.0% of the weight of this toner, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-234483

(43) 公開日 平成8年(1996)9月13日

| (51) Int. Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | P I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|--------|--------------|--------|
| G 0 3 G | 9/087 | | G 0 3 G 9/08 | 3 3 1 |
| | 9/08 | | | 3 7 4 |

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平7-37061 | (71) 出願人 | 000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 |
| (22) 出願日 | 平成7年(1995)2月24日 | (72) 発明者 | 杉山 誠一 東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 内田 雅文 東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内 |

(54) 【発明の名称】 静電荷現象用トナー及びそれを用いる画像形成システム

(57) 【要約】

【目的】 優れた帯電立ち上がりのために、混練時に高剪断で着色剤の分散性を向上せしめてもオフセット性能に優れ、大量にリサイクルしてもカブリの発生や機内汚れが起こらないトナーを提供する。

【構成】 酸価値300~700 (KOHmg/g)、酸価30~80 (KOHmg/g)、クロロホルム不溶分0.5~20重量%であるポリエステル樹脂、着色剤、及び、47 μ m以上の遊離凝集体量がトナー重量に対して0.05%以下で、20 μ m以下47 μ m未満のそれがトナー重量に対して0.01~0.1%であり、2 μ m以上20 μ m未満のそれがトナー個数に対して1.0%以下で且つ体積平均一次粒径5~50nmの無機微粒子外添剤を含有することを特徴とする静電荷現象用トナー。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸価値300～700 (KOHmg/g)、酸価30～80 (KOHmg/g)、クロロホルム不溶分0.5～20重量%であるポリエステル樹脂、着色剤、及び、47 μ m以上の遊離凝集体量がトナー重量に対して0.05%以下で、20 μ m以下47 μ m未満のそれがトナー重量に対して0.01～0.1%であり、2 μ m以上20 μ m未満のそれがトナー個数に対して1.0%以下で且つ体積平均一次粒径5～50nmの無機微粒子外添剤を含有することを特徴とする静電荷現像用トナー。

【請求項2】 帯電した光導電性感光体への露光により電荷が除去されたところに、請求項1に記載のトナー及びキャリアを用いてトナー画像を形成し、画像階調補正制御を行い、感光体上のトナーを回収し再使用するプロセスを有することを特徴とするトナー画像形成システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は静電荷現像用トナー及びトナー画像形成システムに関し、特に、画像階調補正制御を行い、トナーリサイクルを行う、2成分反転現像のトナー画像形成システムに用いて有効な静電荷現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 最近の電子写真方式の複写機やプリンターの動向は高画質化及び高耐久化へ向かっている。高画質化を達成する手段の1つとして、ウォーミングアップ時やあるコピー数毎に、感光体上に露光量と画像濃度との関係を見るためのパッチを画像して、その関係をもとに露光量を調整して階調を補正する画像階調補正を行い、安定した階調性を維持するシステムがある。この場合、感光体上に画像したパッチ像は転写せずに回収して再利用することが、トナー消費量を低減できて望ましいが、リサイクルされてくるトナー量が多くなるため、帯電立ち上がりが悪くなり、カブリや機内汚れ等が発生してしまう。

【0003】 従来の静電荷現像用トナーでは、帯電立ち上がりを良好にするために、着色剤の分散性が向上が指向されている。例えば、特開平1-137267号や同1-304467号では、熔融混練工程で結着樹脂に高い剪断力をかけて着色剤の分散性を向上させているが、このような方法では、結着樹脂の分子鎖が切断されて分子量低下が起こり、オフセット性能に問題を生ずる場合がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の事情によりなされたものであり、その目的は、優れた帯電立ち上がりのために、混練時に高剪断で着色剤の分散性を向上せしめてもオフセット性能に優れ、大量にリサイクルしてもカブリの発生や機内汚れが起こらないトナーを提供することにある。

(2)

特開平8-234483

2

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は、酸価値300～700 (KOHmg/g)、酸価30～80 (KOHmg/g)、クロロホルム不溶分0.5～20重量%であるポリエステル樹脂、着色剤、及び、47 μ m以上の遊離凝集体量がトナー重量に対して0.05%以下で、20 μ m以下47 μ m未満のそれがトナー重量に対して0.01～0.1%であり、2 μ m以上20 μ m未満のそれがトナー個数に対して1.0%以下で且つ体積平均一次粒径5～50nmの無機微粒子外添剤を含有する静電荷現像用トナー、及び帯電した光導電性感光体への露光により電荷が除去されたところに、このトナー及びキャリアを用いてトナー画像を形成し、画像階調補正制御を行い、感光体上のトナーを回収し再使用するプロセスを有するトナー画像形成システム、によって達成される。

【0006】 以下、本発明について詳述する。

【0007】 《ポリエステル樹脂の酸価値及び酸価》 本発明に係るポリエステル樹脂の酸価値は300～700 (KOHmg/g)であり、好ましくは400～600 (KOHmg/g)である。又、酸価は30～80 (KOHmg/g)であり、好ましくは40～70 (KOHmg/g)である。

【0008】 ここに、酸価値は、試料1gを酸化するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数を言い、酸価は試料1g中に含まれる酸（分子末端に存在するカルボキシル基）を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数を言う。本発明では、それぞれJIS K0070に準拠して測定したものとす。

【0009】 本発明で規定する様な大きい酸価値及び酸価を有するものは、極性基（分子内のエステル結合や分子末端に存在するカルボキシル基）の含有割合が比較的大きいものである。従って、このようなポリエステル樹脂を結着樹脂として含有させたトナーは、（1）誘電率が大きく、帯電特性に優れる（帯電速度大）、（2）結着樹脂の凝集力が大きく、耐オフセット性に優れる。

（3）結着樹脂の転写材との親和性が高く低温定着性に優れる、ものとなる。

【0010】 ポリエステル樹脂の酸価値が300未満では上記（1）～（3）に記載の特性を付与できないし、700を越えればポリエステル樹脂が水分を吸着しやすくなるために、これをトナーの結着剤とすると高温高湿下における電荷保持力が劣り、帯電性の劣化を招きやすい。

【0011】 ポリエステル樹脂の酸価値が30未満ではやはり上記（1）～（3）に記載の特性を付与できないし、80を越えればやはりポリエステル樹脂が水分を吸着しやすくなるために、これをトナーの結着剤とすると高温高湿下における電荷保持力が劣り、帯電性の劣化を招きやすい。

【0012】 《ポリエステル樹脂のクロロホルム不溶分》 本発明に係るポリエステル樹脂のクロロホルム不溶分の割合は0.5～20重量%であり、好ましくは1.0～15重

3

量%である。

【0013】ここに、クロロホルム不溶分は、試料をクロロホルムに溶解したときの濾紙不透過分を言い、次の様にして求めたものである。

【0014】樹脂試料を微粉砕し、40メッシュの篩を通過した試料粉末5.00gを採取し、濾過助剤ラジオライト（#700）5.00gと共に容量150mlの容器に入れ、この容器内にクロロホルム100gを注入し、ボールミル架台に載せて5時間以上に渡って回転させて試料を十分にクロロホルムに溶解させる。一方、加圧濾過器内に直径7cmの濾紙（No.2のもの）を置き、その上に5.00gのラジオライトを均一にプレコートし、少量のクロロホルムを加えて濾紙を濾過器に密着させた後、前記容器の内容物を濾過器内に流し込む。更に容量を100mlのクロロホルム

$$x(\text{重量}\%) = \frac{a(\text{g}) - \text{濾紙の重量}(\text{g}) - \text{ラジオライトの重量}(10.00\text{g})}{\text{サンプリング重量}(5.00\text{g})} \times 100$$

【0016】クロロホルム不溶分の割合が0.5重量%以上のポリエステル樹脂をトナーの結着樹脂とすると、着色剤をはじめとする添加剤の分散性が格段に向上する。そして、例えばカーボンブラック等の着色剤の分散性が向上することにより、当該着色剤の偏在が防止され、トナーの表面状態・内部状態が均一となって優れた帯電特性が発揮され、カブリやトナー飛散の発生を確実に防止することができる。

【0017】尚、クロロホルム不溶分の重量割合が添加剤の分散性にどのように影響を与えるかについては明らかではないが、クロロホルム不溶分である高分子量成分が一定以上の割合で存在する場合、混練時において、高分子量成分を含む樹脂の大きな剪断力によって添加剤の凝集物が溶解されることにより分散性が向上すると推定できる。

【0018】ポリエステル樹脂のクロロホルム不溶分の割合が0.5重量%未満であると、添加剤の分散性を向上できず、トナーの結着樹脂に用いた場合、例えば着色剤の分散不良に起因する帯電量の低下（カブリ、トナー飛散の発生）を招きやすい。一方、クロロホルム不溶分の割合が20重量%を越え、この高度に架橋したクロロホルム不溶分の部分に着色剤が配分されにくくなり、かえって着色剤の分散性が不均一になる。

【0019】《ポリエステル樹脂の軟化点（ T_g ）》本発明に採用するポリエステル樹脂の軟化点（ T_g ）は95～170℃であることが好ましい。 T_g が小さすぎるとトナーの耐オフセット性が低下し、大きすぎるとトナーの低温定着性が悪化する傾向がある。ここに、 T_g は、高架式フローテスターCFT-500型（島津製作所製）を用いて、測定条件を、荷重20Kq/cm²、ノズルの長さ1mm、予備加熱80℃で10分間、昇温速度6℃/分とし、サンプル量1cm³（真性比重×1cm³で表される重量）として測定記録したとき、フローテスターのプランジャー降

(3)

特開平8-234483

4

*ムにより十分に洗浄して濾過器に流し込み、容器の器壁に付着物が残留しないようにする。その後、濾過器の上蓋を閉じ、濾過を行う。濾過は4Kq/cm²以下の加圧下にて行い、クロロホルムの流出が止まった後にクロロホルム100mlを加えて濾紙上の残留物を洗浄し、再び加圧濾過を行う。以上の操作が完了した後、濾紙及びその上の残渣並びにラジオライトのすべてをアルミホイル上に載せて真空乾燥器内に入れ、温度80～100℃、圧力100mmHgの条件下で10時間乾燥し、かくして得られた乾固物の総重量a（g）を測定し、次式によりクロロホルム不溶分x（重量%）を求める。

【0015】

【数1】

下置-温度曲線（軟化流動曲線）におけるS字曲線の高さをhとし、h/2のときの温度とする。

【0020】《ポリエステル樹脂のガラス転移点（ T_g ）》又、本発明に採用するポリエステル樹脂のガラス転移点（ T_g ）は50～80℃であることが好ましい。 T_g が小さすぎるとトナーの耐ブロッキング性及び耐ホットオフセット性が低下し、大きすぎるとトナーの低温定着性が悪化する傾向がある。ここに、 T_g は、示差走査熱量計DSC（セイコー電子工業社製）を用い、100℃で3分間放置した後、降温速度10℃/分で室温まで冷却した試料を、昇温速度10℃/分で測定し、ガラス転移領域におけるDSCサーモグラムのガラス転移点以下のベースラインの延長線と、ピークの立ち上がり部分からピークの頂点間での間で最大傾斜を示す接線との交点の温度とする。

【0021】《ポリエステル樹脂の分子量》更に、本発明に採用するポリエステル樹脂は、そのテトラヒドロフラン（THF）可溶分の重量平均分子量 M_w が10,000～50,000、数平均分子量 M_n が2,000～6,000、 M_w/M_n が4～12の範囲にあることが好ましい。 M_w 、 M_n 、 M_w/M_n が小さすぎると耐ホットオフセット性が低下し、大きすぎると低温定着性が悪化する傾向がある。THF可溶分の分子量は、ゲルパーミッシュンクロマトグラフィーにより単分散の標準ポリスチレンを使用して得られた検量線に照らして求めた値とする。

【0022】《ポリエステル樹脂の合成》本発明に係るポリエステル樹脂を合成するために用いられる単量体としては、(イ)ポリエステルの基本骨格である主鎖を構成する、2価のアルコール単量体及び2価のカルボン酸単量体、(ロ)ポリエステルの非線状化（側鎖・架橋構造の形成）に関与する、3価以上の多価アルコール単量体及び/又は3価以上の多価カルボン酸単量体、を挙げることができる。又、必要に応じて、前記(イ)に応じて

5

(ロ) 以外の単量体を併用することもできる。

【0023】前記(イ)における2価のアルコール単量体としては、例えばポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3,3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,0)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2,0)-ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のエーテル化ビスフェノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

【0024】(イ)における2価のカルボン酸単量体としては、例えばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、琥珀酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデシル琥珀酸、n-ドデセニル琥珀酸、イソドデシル琥珀酸、イソドデセニル琥珀酸、n-オクチル琥珀酸、n-オクテニル琥珀酸、これらの酸の無水物若しくは低級アルキルエステル等が挙げられる。

【0025】(ロ)における3価以上の多価アルコール単量体としては、例えばソルビトール、1,2,3,5-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0026】(ロ)における3価以上の多価カルボン酸単量体としては、例えば1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンボール三量体酸、これらの酸の無水物若しくは低級アルキルエステル等が挙げられる。

【0027】本発明に係るポリエステル樹脂の製造方法は特に限定されないが、酸価、酸価及びクロロホルム不溶分の割合を一定の範囲に制御することから、次の様な条件に従って製造するのが好ましい。

(4)

特開平8-234483

6

【0028】本発明に係るポリエステル樹脂は、300KOH_{mg/g}以上の酸価を有する、エステル結合の含有割合の大きい樹脂であり、斯かる樹脂を合成するためには比較的分子量の小さいモノマーから合成する必要がある。

【0029】又、本発明に係るポリエステル樹脂は、30KOH_{mg/g}以上の酸価を有する樹脂であり、斯かる樹脂を合成するためには、アルコール単量体及びカルボン酸単量体において、当該カルボン酸単量体の割合(官能基としての割合)を大きくすればよい。

【0030】尚、酸価及び酸価を制御する観点から、重合反応系におけるモノマーが飛散・昇華等によって減少した場合には、減少量に相当するモノマーを重合反応系に逐次補充しながら反応を行うことが好ましい。

【0031】本発明に係るポリエステル樹脂のクロロホルム不溶分の割合が0.5~20重量%であり、斯かる樹脂を合成するためには、下記の様な条件によることが好ましい。

【0032】① クロロホルム不溶分の割合は、条件反応停止後の生成物(ポリエステル)の冷却速度を調整することによって制御することができる。

【0033】② クロロホルム不溶分の割合は、3価以上の多価単量体(前記(ロ))の使用割合を調節することによっても制御することができる。クロロホルム不溶分の割合を0.5~20重量%の範囲とするためには、他の合成条件によっても異なるが、3価以上の多価単量体の使用割合を1~15モル%とすることが好ましい。

【0034】この3価以上の多価単量体は、2価の単量体(前記(イ))と共に反応系に投入して重合反応を行わせてもよいが、2価の単量体によって数平均分子量が300~1400程度の線状ポリエステルを合成した後、この系に、3価以上の多価単量体を添加して、前記線状ポリエステルと前記多価単量体との重合反応を行わせることもできる。

【0035】《静電荷現象用トナー》本発明のトナーは上記ポリエステル樹脂、着色剤、及び、47 μ m以上の遊離凝集体量がトナー重量に対して0.05%以下で、20 μ m以下47 μ m未満のそれがトナー重量に対して0.01~0.1%であり、2 μ m以上20 μ m未満のそれがトナー個数に対して1.0%以下で且つ体積平均一次粒径5~50nmの無機微粒子外添剤を含有する。

【0036】本発明のトナーには、帯電速度を更に大きくして帯電特性の一層の向上を図ることを目的として、47 μ m以上の遊離凝集体量がトナー重量に対して0.05%以下で、好ましくは0.005%以上で、20 μ m以下47 μ m未満のそれがトナー重量に対して0.01~0.1%であり、2 μ m以上20 μ m未満のそれがトナー個数に対して1.0%以下で、好ましくは0.3%以上且つ体積平均一次粒径5~50nmの無機微粒子が外部添加されている。

【0037】無機微粒子のBET法による比表面積は40~200 m^2/g が好ましく、無機微粒子の配合割合はトナ

50

(5)

特開平8-234483

7

一全体の0.05~5.0重量%であることが好ましい。

【0038】無機微粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン等を挙げることができ、これらのうちシリカ微粒子が好ましく、特に、表面が疎水化処理されたシリカ微粒子が好ましい。

【0039】無機微粒子外添剤が、47 μ m以上の遊離凝集体量がトナー重量に対して0.05%以下で、20 μ m以上47 μ m未満のそれがトナー重量に対して0.01~0.1%であり、2 μ m以上20 μ m未満のそれがトナー個数に対して1.0%以下である様に存在するトナーは、比較的粗大(20 μ m以上47 μ m未満)な無機微粒子凝集体を遊離した状態で含有しているので、現像器内で損壊されたとき、該凝集体がはくれることにより新しい無機微粒子が常に捕給される。従って、無機微粒子が埋没しても流動性が低下せず、安定した帯電立ち上がりを示す。20 μ m以上47 μ m未満の遊離凝集体量が0.01重量%未満では、安定した帯電立ち上がりの効果は期待できず、0.1重量%より大きいと帯電量の変化が大きくなってしまふ。又、47 μ m以上の遊離凝集体量が0.05重量%より多いと、感光体上に傷をつけやすくなり、更に、2 μ m以上20 μ m未満のそれが1.0個数%より多いと、感光体上にフィルミング層を形成しやすく、画像上エラーが発生してしまう。

【0040】着色剤としては、特に限定されず、従来から用いられているもの、例えばカーボンブラック、ニグロシン染料(C.I.No.50415B)、アニリンブルー(C.I.No.50405)、カルコオイルブルー(C.I.No.azoic Blue 3)、クロムイエロー(C.I.No.14090)、ウルトラマリンブルー(C.I.No.77103)、デュボンオイルレッド(C.I.No.26105)、キノリンイエロー(C.I.No.47005)、メチレンブルークロライド(C.I.No.52015)、フタロシア*30

*ニンブルー(C.I.No.74160)、マラカイトグリーン(C.I.No.42000)、ランプブラック(C.I.No.77266)、ローズベンガル(C.I.No.45435)、これらの混合物、その他を用いることができ、結着樹脂100重量部に対して1~20重量部で用いることが好ましい。

【0041】更に必要に応じて、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等の低分子量ポリオレフィン、好ましくは環球法による軟化点が70~150℃、更には120~150℃の低分子量ポリオレフィン等、必要に応じてその他の添加剤が含有されていてもよい。

【0042】低分子量ポリオレフィンの添加により、耐オフセット性が更に向上し、結着樹脂100重量部に対して1~10部含有せしめればよい。

【0043】本発明のトナーを製造する方法の一例を示せば、上述のポリエステル樹脂を含む結着樹脂成分と、着色剤と、低分子量ポリオレフィンと、その他必要に応じて添加される各種添加剤とを予備混合し、この混合系を溶融混練・冷却・粗粉砕・微粉砕し、次いで分級することにより、所望の粒径の粒子粉末状のトナーを得る。そして更に無機微粒子をヘンシェルミキサー等の混合機でトナーに外添する。トナーの粒径は5~20 μ m程度、好ましくは4~10 μ mが高画質が得られる点で特に好ましい。

【0044】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0045】実施例I

《ポリエステルの合成》

【0046】

【表1】

(数値はモル%を示す)

| 価数 | 単量体の種類 | ポリエステル樹脂 | | | 本発明 | | | 比較用 | | |
|----------|--------|--|------|------|------|------|------|------|---|---|
| | | | | | A | B | C | a | b | c |
| アルコール単量体 | 2 | 1,2-プロピレングリコール | - | 7.1 | - | - | - | - | - | - |
| | 2 | ネオペンチルグリコール | 28.6 | 26.2 | 33.8 | 32.1 | 37.8 | - | - | - |
| | 2 | エチレングリコール | 19.1 | 14.3 | 14.5 | 21.4 | 18.3 | - | - | - |
| | 2 | ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン | - | - | - | - | - | 54.1 | - | - |
| カルボン酸単量体 | 2 | コハク酸 | - | 7.2 | - | - | - | - | - | - |
| | 2 | テレフタル酸 | 45.2 | 38.1 | 38.2 | 40.1 | 37.8 | 40.5 | - | - |
| | 2 | イソドデセニルコハク酸 | - | - | 5.8 | - | 2.7 | - | - | - |
| | 8 | 無水1,2,4-ベンゼントリカルボン酸 | 7.1 | 7.1 | 8.7 | 6.4 | 5.4 | 5.4 | - | - |

【0047】表1に示す処方に従って、ジアルコール単量体、ジカルボン酸単量体及びトリカルボン酸単量体の各々を、温度計、ステンレススチール攪拌器、ガラス製窒素導入管及び流下式コンデンサーを備えた容量2 l

の4口フラスコに入れ、このフラスコをマントルヒータにセットし、ガラス製窒素ガス導入管より窒素ガスを導入して反応器内を不活性雰囲気にした状態で220℃まで昇温させ、この状態において攪拌しながら重合反応を

9

(6)

特開平8-234483

10

行わせた。尚、飛散・昇華等によって単量体が減少した場合は、減少量に相当する量の単量体をフラスコ内に補充した。反応系のサンプリングを適宜行って酸価を測定し、所定の酸価（表2に示す）に達した時点で反応を停止させ、反応生成物をフラスコからバットに取り出し、室温まで冷却して各ポリエステル（本発明ポリエステル*

*A~C及び比較ポリエステルa~c）を得た。得られた各々のポリエステルについて、酸価、軟化点（ T_s ）、ガラス転移点（ T_g ）及びクロロホルム不溶分の割合を測定した。結果を表2に示す。

【0048】

【表2】

| | | 制法抄 樹 脂 | 酸 価 (KOHmg/g) | 酸 化 価 (KOHmg/g) | 軟化点 T _{sp} (°C) | ガラス転移点 T _g (°C) | クロロホルム 不 溶 分 (%) |
|-------------|----|------------|------------------|--------------------|--------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| 実 施 例 | 1A | A | 70 | 530 | 146 | 60 | 2 |
| | 1B | B | 61 | 550 | 144 | 63 | 3 |
| | 1C | C | 65 | 520 | 142 | 68 | 4 |
| 比 較 例 | 1a | a | 20 | 500 | 140 | 60 | 7 |
| | 1b | b | 18 | 470 | 135 | 61 | 5 |
| | 1c | c | 20 | 230 | 138 | 66 | 0 |

【0049】《トナーAの製造》得られたポリエステルA 100重量部と、カーボンブラック10重量部と、脂肪族エステル系ワックス3重量部と、カルナバワックス3重量部とを、ヘンシェルミキサーにより混合した後、2軸押し出し機により溶融混練し、その後冷却し、次いでハンマーミルにより粗粉砕し、更にジェットミルにより微粉砕し、風力分級機により分級して、体積平均粒径が8 μ m（5 μ m以下の粒径のものが15個数%以下、16 μ m以上の粒径のものが0体積%）の着色粒子Aを得た。又、四塩化ケイ素ガスの酸水素塩中における熱分解酸化反応を利用する公知の方法で、体積平均一次粒子径16nmのシリカAを得た。このシリカAをオクチルトリメトキシシランで疎水化処理した後、解砕を行った。解砕工程において、まず体積平均粒径が36 μ mになるように解砕を行い、シリカ凝集体Aを得た。更に解砕を進めて10 μ m以上の凝集体量が1体積%以下の処理シリカAを得た。尚、解砕シリカの粒度はコールターカウンターによるものである。着色粒子100重量部、処理シリカA 0.5重量部、シリカ凝集体A 0.1重量部をヘンシェルミキサーにて周速40m/secで20分間混合した後、ハイボルターで325meshの篩に掛けて、更にサイクロン捕集し、本発明のトナーAを製造した。このトナーの遊離無機微粒子凝集体量は表3の通りであった。

【0050】《トナーB、Cの製造》ポリエステルAに代えて、ポリエステルB及びCの各々100重量部を用いた以外は同様にして、ともに体積平均粒径が8 μ m（5 μ m以下の粒径のものが15個数%以下、16 μ m以上の粒径のものが0体積%）の本発明のトナーB及びCを製造した。これらの遊離無機微粒子凝集体量は表3の通りであった。

【0051】《トナーDの製造》それぞれ同様にして得た、着色粒子A 100重量部、処理シリカB（体積平均一次粒子径7 nm、10 μ m以上の凝集体量が1体積%以

下）0.5重量部、シリカ凝集体B（体積平均粒径28 μ m）0.1重量部をヘンシェルミキサーにて周速40m/secで20分間混合して本発明のトナーDを得た。このトナーの遊離無機微粒子凝集体量は表3に示す。

【0052】《トナーa~cの製造》ポリエステルAに代えて、ポリエステルa~cの各々100重量部を用いた以外はトナーAの製造と同様にして、ともに体積平均粒径が8 μ m（5 μ m以下の粒径のものが15個数%以下、16 μ m以上の粒径のものが0体積%）の比較用のトナーa~cを製造した。これらの遊離無機微粒子凝集体量は表3に示す。

【0053】《トナーdの製造》ポリエステルaを用いて着色粒子Aの製造と同様にして得た着色粒子a 100重量部、処理シリカA 0.5重量部をヘンシェルミキサーにて周速40m/secで20分間混合して比較用トナーdを得た。遊離無機微粒子凝集体量は次ぎに示す測定方法によるものを表3に示す。

【0054】《遊離無機微粒子凝集体量の測定》トナー2 gを計り取り、ステンレススチール製350mesh（綾織り、線径25 μ m、開口径47 μ m）篩を介してトナーを吸引した。篩上に残った粗大粒子のうち粗大トナーをメチルエチルケトンで洗い流した後、篩を乾燥し、秤量した。予め測定しておいた篩の重量をひき、47 μ m以上の凝集体重量（p mg）とし、47 μ m以上の凝集体量（ $p/2000 \times 100$ （%））とした。

【0055】ステンレススチール製635mesh（綾織り、線径20 μ m、開口径20 μ m）篩を用いた以外は同様にして20 μ m以上の凝集体重量（q mg）を求め、20 μ m以上47 μ m未満の凝集体量（ $(q-p)/2000 \times 100$ （%））とした。2 μ m以上20 μ m未満の凝集体量は、トナーの走査電子顕微鏡像の1000個以上を観察し、その中に存在する2 μ m以上20 μ m未満の凝集体個数（n）を求め、2 μ m以上20 μ m未満の凝集体量（ $n/$ 観察したトナー総数

(7)

特開平8-234483

11

(N)) × 100 (%) とした。

【0056】

*【表3】

12

*

有利銀微粒子凝集体量

| | 2 μm以上20 μm未満 (個数%) | 20 μm以上47 μm未満 (重量%) | 47 μm以上 (重量%) |
|---------|------------------------|-------------------------|------------------|
| 実施例 2 A | 0.4 | 0.072 | 0.02 |
| 実施例 2 B | 0.4 | 0.071 | 0.02 |
| 実施例 2 C | 0.4 | 0.072 | 0.02 |
| 実施例 2 D | 0.8 | 0.061 | 0.04 |
| 比較例 2 a | 0.4 | 0.071 | 0.02 |
| 比較例 2 b | 0.4 | 0.072 | 0.02 |
| 比較例 2 c | 0.4 | 0.073 | 0.02 |
| 比較例 2 d | 0.2 | 0.068 | 0.01 |

【0057】《現像剤の製造》得られた各々のトナーと、フェライト粒子の表面がアクリル樹脂により被覆されてなる樹脂被覆キャリア（体積平均粒径60 μm）とを、トナー濃度が6重量%となる割合で混合して2成分系の現像剤A～D及び現像剤a～dを調製した。

【0058】《評価》各現像剤について、高温高湿下（30℃、80%RH）で実写テストを行い、低温定着性、耐オフセット性及び帯電特性（トナー飛散による機内汚染、カブリ濃度）について評価した。尚、実写テスト機として電子写真複写機「4155」（コニカ（株）製）を、デジタル反転現像機で画像階調補正制御機構を持ち、且つトナーリサイクルシステムを有するものに改造して用いた。

【0059】① トナー飛散による機内汚染の評価 黒化面積率7%のA4サイズ原稿の10万回コピーによる実写テストを行った後、複写機内の汚染状態を目視により観察した。機内汚染が殆ど認められない場合を「○」、現像器の両端にトナー汚れが認められた場合を「△」、現像器の下部全面にトナー汚れが認められ、複写画像上にも黒スジの発生が認められた場合を「×」とした。但し、実写テストは、画像階調補正制御を実施した場合としなかった場合とについて行い、それぞれ回収トナー量を測定した。回収トナーの測定方法は、5万コピーから5万1千コピーまでの回収トナーを採取、重量を測定することによって1コピーあたりの回収トナー量を求めた。

【0060】② カブリ濃度

前記実写テスト時において、原稿濃度が0.000の白地部分の複写画像に対する相対濃度を、「サクラデントメーター」（コニカ（株）製）により測定した。

【0061】③ 耐オフセット性

熱ローラの温度を、120℃から240℃まで5℃ずつ段階的に上昇させて低温オフセット消滅温度及び高温オフセッ

ト発生温度を測定した。オフセット現象の有無は、各設定温度において、複写画像の形成直後に白紙の普通紙を同様の条件下で熱ローラ定着器に送ってこれにトナー汚れが生ずるか否かを目視により観察することによって判断した。

【0062】④ 低温定着性

熱ローラの温度を、120℃から240℃まで5℃ずつ段階的に上昇させて複写画像を形成し、この複写画像について、以下の方法によって測定された定着率が70%を超えたときの熱ローラの最低の設定温度を最低定着温度とした。

【0063】《定着率の測定》複写画像のベタ黒部（画像濃度1.0）上に、さらし布を巻いた1Kgの重りを15回往復させることによって定着トナーを擦り、擦る前後の画像濃度により

（擦った後の画像濃度／擦る前の画像濃度）×100を定着率（%）とした。尚、濃度は「サクラデントメーター」（コニカ（株）製）により測定した。

【0064】《カーボンブラックの分散性》トナーA～D及びa～dの各々について、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いてトナー粒子の断面を写真撮影（倍率1万倍）して観察することによりカーボンブラックの分散性を評価した。尚、分散性測定用の試料は、エポキシ樹脂によってトナーを包埋処理し、ダイヤモンドナイフで約0.2 μmの厚さにスライスして作製した。又、分散性の評価は、最大径が1 μm以上であるカーボンブラック凝集体の個数をトナー粒子10個あたりについて求め、この個数が2個以下である場合を「○」、3～5個の場合を「△」、6個以上である場合を「×」とした。

【0065】以上の結果を表4に示す。

【0066】

【表4】

13

(8)

特開平8-234483

14

| ト ナ | 機内汚染 防湿補正 | | カブリ濃度 防湿補正 | | 単位トナー量 (mg/copy) 防湿補正 | | トナリ の分散性 | 最 低 定着温度 (℃) | 低温付着 耐湿性 (℃) | 高温付着 発生温度 (℃) |
|--------|--------------|---|---------------|-------|-----------------------------|-----|-------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| | 有 | 無 | 有 | 無 | 有 | 無 | | | | |
| A | ○ | ○ | 0.001 | 0.000 | 7.5 | 3.5 | ○ | 135 | 130 | 240 |
| B | ○ | ○ | 0.002 | 0.001 | 7.8 | 2.7 | ○ | 130 | 125 | 235 |
| C | ○ | ○ | 0.000 | 0.000 | 7.4 | 3.4 | ○ | 130 | 125 | 235 |
| D | ○ | ○ | 0.000 | 0.000 | 7.3 | 3.3 | ○ | 135 | 130 | 240 |
| a | △ | ○ | 0.013 | 0.005 | 8.3 | 4.0 | ○ | 150 | 135 | 190 |
| b | × | △ | 0.019 | 0.008 | 8.4 | 4.2 | ○ | 145 | 135 | 180 |
| c | × | × | 0.024 | 0.010 | 8.6 | 4.5 | × | 160 | 140 | 150 |
| d | × | △ | 0.020 | 0.008 | 8.4 | 4.1 | ○ | 150 | 135 | 190 |

【0067】

【発明の効果】第1の発明によれば、帯電特性のみならず、耐オフセット性及び低温定着性に優れ、大量にリサ

イクルしてもカブリや機内汚染の発生が無いトナーが得られる。